

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-204183

(43)Date of publication of application : 13.08.1993

(51)Int.Cl. G03G 9/08

(21)Application number : 04-003004

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 10.01.1992

(72)Inventor : OKADO KENJI

NAKAZAWA AKIHIKO

(30)Priority

Priority number : 03 12522

Priority date : 11.01.1991

Priority country : JP

03 26698

29.01.1991

JP

03310826

26.11.1991

JP

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To ensure stable triboelectric chargeability in various environments by using amorphous fine titanium oxide particles having a specified primary average particle diameter as an additive.

CONSTITUTION: Amorphous fine titanium oxide particles having 1-200m μ primary average particle diameter are used as an additive. The average particle diameter of the primary particles is preferably 1-100m μ , more preferably 1-50m μ , further preferably 1-40m μ and most preferably 10-30m μ . The amorphous fine titanium oxide particles stuck on the surfaces of colorant-contg. resin particles have 5-150 average particle diameter of the primary particles, secondary particles, tertiary particles, etc., and the resulting toner preferably has 0.35-0.5g/cm³ bulk density, 2-15% degree of aggregation and 4-10 μ m weight average particle diameter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2670467

[Date of registration] 04.07.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 2 0 4 1 8 3

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 8 月 13 日

(51) Int. Cl.⁵
G03G 9/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G03G 9/08

374

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 3 0 0 4
(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 1 月 10 日
(31) 優先権主張番号 特願平 3 - 1 2 5 2 2
(32) 優先日 平 3 (1991) 1 月 11 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平 3 - 2 6 6 9 8
(32) 優先日 平 3 (1991) 1 月 29 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平 3 - 3 1 0 8 2 6
(32) 優先日 平 3 (1991) 11 月 26 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

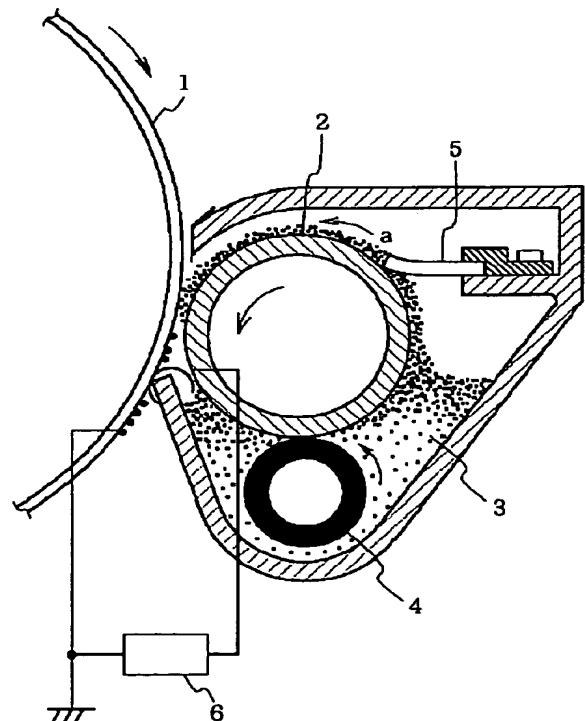
(71) 出願人 0 0 0 0 0 1 0 0 7
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号
(72) 発明者 岡戸 謙次
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キヤ
ノン株式会社内
(72) 発明者 仲沢 明彦
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キヤ
ノン株式会社内
(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、温度・湿度等の環境に左右されにくく、安定した摩擦帯電性と良好な多数枚耐久性を有する静電荷像現像用トナーを提供することにある。更に、本発明は、カラー画像またはフルカラー画像を形成するためのトナーとして好適な静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【構成】 本発明は、少なくとも着色剤含有樹脂粒子および一次平均粒径 1 ~ 200 nm を有するアモルファス状の酸化チタン微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも着色剤含有樹脂粒子及び一次平均粒径 $1 \sim 200 \text{ m}\mu$ を有するアモルファス状の酸化チタン微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 酸化チタン微粒子は、一次平均粒径 $1 \sim 100 \text{ m}\mu$ を有する請求項 1 の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 酸化チタン微粒子は、一次平均粒径 $1 \sim 50 \text{ m}\mu$ を有する請求項 1 の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 酸化チタン微粒子は、一次平均粒径 $1 \sim 40 \text{ m}\mu$ を有する請求項 1 の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 酸化チタン微粒子は、着色剤含有樹脂粒子上の平均分散粒径が 5 乃至 $80 \text{ m}\mu$ であり、トナーのカサ密度が 0.35 乃至 0.5 g/cm^3 であり、トナーの凝集度が 2 乃至 15% であり、トナーの重量平均粒径が 4 乃至 10μ である請求項 1 の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 酸化チタン微粒子は、揮発性チタンから 600°C 以下の温度で気相熱分解反応により製造される酸化チタン微粒子であり、更にこの酸化チタン微粒子は鉄粉と摩擦帯電させたときにトナーと同極性に帯電し、その絶対値が $30 \mu\text{C/g}$ 以下であり、粒径が $10 \text{ m}\mu$ から $200 \text{ m}\mu$ の範囲にある請求項 1 の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】 酸化チタン微粒子（外添剤 A）が鉄粉と摩擦帯電させたとき、その絶対値が $20 \mu\text{C/g}$ 以下であり、外添剤の他の一つ（外添剤 B）が鉄粉と摩擦帯電させたとき、トナーと逆極性に帯電しかつその絶対値が $10 \mu\text{C/g}$ 以上であり、該外添剤 A の平均粒径を $a \mu$ 、該外添剤 B の平均粒径を $b \mu$ としたとき $a \geq b$ である請求項 1 の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷の如き画像形成方法における静電荷像を現像するための静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 静電手段によって光導電材料の表面に像を形成し現像することは従来周知である。

【0003】 米国特許 2, 297, 691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報等、および特公昭 43-24748 号公報等、多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像上にトナーを付着させることによって静電潜像に対応するトナー像を形成する。

【0004】 次いで必要に応じて紙の如き画像支持体表面にトナーを転写した後、加熱、加圧、加熱加圧或は溶剤蒸気により定着し複写物を得るものである。トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常残余のトナー

を除去するための工程が設けられる。

【0005】 電氣的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法、例えば、米国特許第 2, 221, 776 号明細書に記載されている粉末雲法、米国第 2, 618, 552 号明細書に記載されているカスケード現像法、米国第 2, 874, 063 号明細書に記載されている磁気ブラシ法、及び米国第 3, 909, 258 号明細書に記載されている導電性磁性トナーを用いる方法などが知られている。

【0006】 これらの現像法に適用されるトナーとしては一般には熱可塑性樹脂に着色剤を混合分散後、微粉化したものが用いられる。熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン系樹脂が最も一般的であるが、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂等も用いられる。着色剤としてはカーボンブラックが最も広く使用され、磁性トナーの場合は、酸化鉄系の黒色の磁性粉が多く用いられる。二成分系現像剤を用いる方式の場合には、トナーは通常ガラスビーズ、鉄粉、フェライト粒子の如きキャリア粒子と混合されて用いられる。

【0007】 紙またはオーバヘッドプロジェクター用透明フィルム（以下、「OHP 用フィルム」と称す）の如き最終複写画像形成支持体上のトナー像は、熱、圧力または加熱加圧により支持体上に永久的に定着される。従来より、この定着工程は加熱加圧によるものが多く採用されている。

【0008】 近年、複写機等においてモノカラー複写からフルカラー複写への展開が急速に進みつつあり、2 色カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化もなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol. 22, No. 1 (1983) や「電子写真学会誌」Vol. 25, No. 1, P52 (1986) の如く色再現性及び階調再現性に関する報告もある。

【0009】 フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に 3 原色であるイエロー、マゼンタ及びシアンの 3 色のカラートナーを用いて全ての色の再現を行うものである。

【0010】 その方法は、まず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成させ、次いで現像工程及び転写工程を経てトナーを支持体に保持させる。この工程を順次複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーを重ね合わせた後、一回の定着によって最終のフルカラー画像を得る。

【0011】 一般に、現像剤がトナーとキャリアとからなるいわゆる二成分系現像剤を使用する現像方式の場合において、キャリアとの摩擦によってトナーは、所要の帯電量及び帯電極性に帯電せしめられ、静電引力を利用して静電像をトナーで現像するものである。従って良好な可視画像を得るためには、主としてキャリアとの関係

によって定まるトナーの摩擦帯電性が良好であることが必要である。

【 0 0 1 2 】今日上記の様な問題に対してキャリアコア剤、キャリアコート剤の探索やコート量の最適化、或はトナーに加える電荷制御剤及び流動性付与剤の検討、更には母体となるバインダーの改良など、現像剤を構成する材料において優れた摩擦帯電性を達成すべく多くの研究がなされている。

【 0 0 1 3 】例えば帯電性微粒子の如き帯電補助剤をトナーに添加する技術を提案しているものとして、特公昭 5 2 - 3 2 2 5 6 号公報があり、特開昭 5 6 - 6 4 3 5 2 号公報には、トナーと逆極性の樹脂微粉末を使用することが提案されており、特開昭 6 1 - 1 6 0 7 6 0 号公報にはフッ素含有化合物を現像剤に添加して、安定した摩擦帯電性を得るという技術が提案されている。

【 0 0 1 4 】更に上記の如き帯電補助剤を添加する手法としては色々提案されている。例えば、トナー粒子と帯電補助剤との静電力或は、ファンデルワールス力等によりトナー粒子表面に付着せしめる手法が一般的であり、その際、攪拌、混合機等が用いられる。しかしながら該手法においては均一に添加剤をトナー粒子表面に分散させることは容易ではなく、トナー粒子表面に未付着で添加剤同士が凝集物となって、遊離状態となった添加剤の存在を避けることは困難である。この傾向は、帯電補助剤の比電気抵抗が大きいほど、粒径が細かいほど顕著となってくる。この様な場合、トナーの性能に影響が出てくる。例えば、摩擦帯電量が不安定となり画像濃度が一定せず、カブリの多い画像となりやすい。また、連続コピーを行うと帯電補助剤の含有量が増え、初期時の画像品質を保持することが出来ない、という問題点を有する。

【 0 0 1 5 】他の添加手法としては、トナーの製造時に結着樹脂や着色剤と共に、あらかじめ帯電補助剤を添加する手法がある。しかしながら、荷電制御剤の均一化が容易でないこと、実用的に帯電性に寄与するのは、トナー粒子表面近傍のものであり、粒子内部に存在する帯電補助剤や荷電制御剤は帯電性に寄与しないため、帯電補助剤の添加量や表面への分散量のコントロールが容易ではない。この様な手法で得られたトナーにおいても、トナーの摩擦帯電量が不安定であり、前述の如く現像剤特性を満足するものを得ることは容易でない。

【 0 0 1 6 】更に近年、複写機の高精細、高画質化の要求が高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされている。トナー粒子の粒径が細くなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの摩擦帯電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。加えて、トナーの摩擦帯電量が大きいため、トナー粒子同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安定性や補給トナーへのトリボ付与に問題

が生じやすい。

【 0 0 1 7 】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【 0 0 1 8 】本発明の目的は温度湿度等の環境に左右されにくく、安定した摩擦帯電性を有する静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【 0 0 1 9 】本発明の目的は、カブリのない鮮明な画像特性を有し、且つ耐久安定性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【 0 0 2 0 】本発明の目的は、OHP用フィルムに透明性に優れたカラー画像またはフルカラー画像を形成し得る静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【 0 0 2 1 】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも着色剤含有樹脂粒子及び一次平均粒径 $1 \sim 200 \text{ m}\mu$ を有するアモルファス状の酸化チタン微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【 0 0 2 2 】以下、本発明に関し、詳しく説明する。

【 0 0 2 3 】本発明者は静電荷像現像用トナーの摩擦帯電安定性及び流動性について検討した結果、外添剤として一次平均粒径 $1 \sim 200 \text{ m}\mu$ であるアモルファス状の酸化チタン微粒子を使用したトナーが、種々の環境での摩擦帯電性の安定化に極めて有効であり、かつ、良好な流動性を有することを見いだしたのである。

【 0 0 2 4 】その理由としては、従来の酸化チタン製造法では高温の焼結工程が必要とされるために、粒子は粗大化しやすく、得られる酸化チタン微粒子はアナターゼまたはルチル型の結晶構造を有する。これらの酸化チタン微粒子は不定型な粒子になりやすく、球状で微細な一次粒子が得られにくい。

【 0 0 2 5 】本発明において、好ましいトナーとして、一次粒子の平均粒径が $1 \sim 100 \text{ m}\mu$ (より好ましくは $1 \sim 50 \text{ m}\mu$ 、更に好ましくは $1 \sim 40 \text{ m}\mu$ 、最も好ましくは $10 \sim 30 \text{ m}\mu$) であるアモルファス状酸化チタン微粒子を使用し、該アモルファス状酸化チタン微粒子は、着色剤含有樹脂粒子表面上での一次粒子、二次粒子及び三次粒子等の酸化チタン粒子(凝集チタン粒子を含む)の平均粒径(平均分散粒径)が $5 \sim 150 \text{ m}\mu$ (より好ましくは $5 \sim 80 \text{ m}\mu$) であり、トナーは、かさ密度が $0.35 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ であり、凝集度が $2 \sim 15\%$ であり、重量平均粒径が $4 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】前記トナーは、種々の環境で帯電が安定しており、かつ良好な流動性を有し、オリジナル原稿の細線忠実性、ハイライト再現性等に極めてすぐれ高品質の画像が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【 0 0 2 7 】本発明においては、特にチタンアルコキシ

ドの如き揮発性チタン化合物を気相中、600℃以下で熱分解して製造されたアモルファス状チタン微粒子が好適である。この理由として、従来の酸化チタン製造法では、高温の焼結工程が必要とされるために、粒子は粗大化しやすく、更に得られる酸化チタン微粒子はアナターゼまたはルチル型の結晶型を有する。焼結工程を経由したこれらの酸化チタン微粒子は製造過程中に粒子成長が起こるため、不定形の粒子になりやすく、球状かつ微細な一次粒子が得られにくいという問題点がある。四塩化チタンと水を200℃～800℃に2気相で混合してアナターゼ型の微粒子状の酸化チタンが得られることが確認されているが、この方法では、不定形の粒子が多く得られ、球状のものは得られにくい。

【0028】本発明に使用される酸化チタン微粒子は、揮発性チタン化合物を原料とし、600℃以下（好ましくは250℃～400℃）の比較的低温で、前述の揮発性チタン化合物を気化または霧化した後、分解して、酸化チタン微粒子とし、分解後直ちにチタン微粒子が再び合一しない温度（好ましくは100℃以下）までに、できるだけ短時間で冷却することが好ましい。

【0029】さらに冷却時または冷却後にチタン微粒子の合一を防ぐ目的で、あるいは補集、回収を向上させる目的で分散助剤、表面改質剤等を使用すると、効果的である。

【0030】上述の酸化チタン微粒子は着色剤含有樹脂粒子に外添した際、その微細な粒径と良好な分散性、および、球状の形状が有効に働き、非常に優れた流動性が得られる。

【0031】帯電を安定させる要因として、本発明に用いる酸化チタン微粉体は鉄粉と摩擦させたときに着色剤含有樹脂粒子と同極性に帯電し、その帯電量の絶対値は30μc/g以下であることが、環境が変化しても帯電特性に影響を与えないので好ましい。このような特徴を有する酸化チタン微粉体を着色剤含有樹脂粒子に外添すると、低温下で過大となりやすいトナーの摩擦帯電量を抑制する。更に、高温下やトナーの摺擦初期のような帯電量が不足となりやすい状況においてもトナーの摩擦帯電の妨げになりにくく、全体として安定な帯電特性が得られる。

【0032】前述の作用を発揮するためには、一次粒子の平均粒径が好ましくは1～40μm（更に好ましくは10～30μm）であり、着色剤含有樹脂粒子上の酸化チタン微粒子の凝集体を含む酸化チタン粒子群の平均分散粒径が好ましくは5～80μm（更に好ましくは10～60μm）となる酸化チタン微粒子を、着色剤含有樹脂粒子に対して0.01～5重量%（好ましくは0.1～3重量%、より好ましくは0.2～2重量%）添加することが良い。

【0033】粒径が上記範囲より大きい場合や、添加量が上記より大きい場合は、分散が不十分となったり着色

剤含有樹脂粒子からの遊離を生じやすく、効果を損なうばかりでなく、弊害を生じてしまいやすい。粒径が上記範囲より小さい場合や、添加量が上記範囲より小さい場合は、絶対量の不足や着色剤含有樹脂粒子に埋め込まれ、トナーの帯電制御性や流動性が不十分となりやすい。

【0034】更に、本発明において酸化チタン微粒子をフルカラー用トナーに使用した場合、着色剤含有樹脂粒子上の平均粒径が5～150μm（好ましくは5～80μm）と非常に小さいため、可視光に対する透過性が非常に良好で、色再現、混色の妨げにならず、カラー画像を有するOHP用フィルムの投影像も非常に鮮明なものが得られる。

【0035】従来、トナー中に酸化チタンを添加する例として例えば特開昭48-47345号公報では研磨剤として、特開昭52-19535号公報や特開昭56-128956号公報では流動化剤として酸化チタン等の金属酸化物を使用しているが、本発明の第一の目的は各環境での帯電安定化にあり、これらの発明とは異なる。

更に帯電に関与したものとして特開昭58-185405号公報、特開昭58-216252号公報では表面処理した酸化チタン微粒子でポジ帯電性をトナーに付与している。特開昭58-1157号公報や特開昭60-136755号公報では、疎水性シリカとの併用において疎水性シリカを外添剤として使用する上で、過剰になりやすいシリカの帯電量を抑える目的で使用されている。これに対して、本発明ではカラートナー粒子自体の帯電特性を制御して、温度または／および湿度の変動にともなう摩擦帯電量の差を縮小し、シリカなしでも十分な流動性をトナーに付与するものとして使用しているため、これらの発明とは異なるものである。

【0036】本発明に用いられる酸化チタンの原料としてチタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラブトキシド、ジエトキシチタンオキシドなどのチタンアルコキシドの他、四塩化チタン、四臭化チタンなどのテトラハロゲン化チタン、更に、トリハロゲン化モノアルコキシチタン、ジハロゲン化ジアルコキシチタン、モノハロゲン化トリアルコキシチタンなどの揮発性を有するチタン化合物を用いることもできる。

【0037】揮発性チタン化合物を気化または霧化する際に、希釈ガスで揮発性チタン化合物を0.1～10容量%の割合に希釈することが好ましい。この希釈ガスは、気化せしめられた揮発性チタン化合物を分解を行う分解炉に導入するためのキャリアーガスとしての役割を果たすものである。

【0038】ここで希釈ガスとしては、アルゴンガス、ヘリウムガス、チッ素ガスの如き不活性ガスや、水蒸気または酸素が用いられる。特にヘリウムガスまたは／およびチッ素ガスを用いることが好ましい。更に必要に応

じて分散助剤、表面改質剤等を含有させても良い。

【 0 0 3 9 】 本発明においては揮発性チタン化合物を気化または霧化せしめた後に分解を行うため、アルコキシサイドの如き酸素含有化合物を使用する以外は、酸素含有ガスが必要である。

【 0 0 4 0 】 分解の温度としては 6 0 0 ℃ 以下が好ましく、より好ましくは 2 5 0 ~ 4 0 0 ℃、特に好ましくは 2 5 0 乃至 3 5 0 ℃ が好ましい。2 5 0 ℃ 未満の温度では十分な分解速度が得られにくく、一方 6 0 0 ℃ を越える高温では微細な酸化チタン粒子が得にくい。

【 0 0 4 1 】 更に本発明においては、生成した酸化チタン微粒子同士が気相中で再合一しないよう、分解後直ちに合一しない温度まで急冷することが好ましい。急冷により、チタン微粒子の合一を防止し、得られた球状かつ微粒子状のアモルファス状チタン酸化物を一次粒子の状態で捕集および回収できる。

【 0 0 4 2 】 トナーの帯電特性の調整や、高温下での安定性を向上させるための疎水化処理など、酸化チタン微粉体の特性を損なわない範囲で、表面処理を行っても良い。疎水化処理する場合は、疎水化度 1 0 % ~ 8 0 %

(好ましくは 4 0 % ~ 8 0 %、より好ましくは 5 0 % ~ 7 0 %) の範囲が良い。疎水化度が 1 0 % 未満では、微細な酸化チタン微粉体においては、疎水処理の効果が得られず、高温下での帯電保持が優れていなく、8 0 % を超えると、特に低温下での帯電特性の悪化や流動性の低下を生じやすい。

【 0 0 4 3 】 疎水化の方法としては、急冷却する際に、例えば、チッ素ガスの如き不活性ガスの冷媒と一緒に加熱分解後の酸化チタン微粒子を疎水化剤で処理して、疎水化する手段が効果的である。

【 0 0 4 4 】 トナーの帯電をさらに安定させるために、酸化チタン微粒子は鉄粉と摩擦させたときに着色剤含有樹脂粒子と同極性に帯電し、その帯電量の絶対値は $30 \mu\text{c/g}$ 以下であることが、環境が変化してもトナーの帯電特性に影響を与えないので好ましい。このような特徴を有する酸化チタンをトナーに外添すると、低温下で過大となりやすいカラートナーの帯電量を抑制し、かつ、高温下やトナーの摺擦初期のような帯電量が不足となりやすい状況においても帯電の妨げになりにくく、全体として安定な帯電特性が得られる。

【 0 0 4 5 】 本発明において、他の好ましいトナーとして、外添剤として酸化チタン微粒子からなる外添剤 A と、他の外添剤 B とを有し、外添剤 A と鉄粉とを摩擦帯電させたとき、その絶対値が $20 \mu\text{c/g}$ 以下であり、外添剤 B と鉄粉とを摩擦帯電させたとき、着色剤含有樹脂粒子と逆極性に帯電しかつその絶対値が $10 \mu\text{c/g}$ 以上であり、該外添剤 A の平均粒径を $a \mu$ 、該外添剤 B の平均粒径を $b \mu$ としたとき $a \geq b$ である条件を満足しているものがある。

【 0 0 4 6 】 本発明者らは、静電荷現像用カラートナー

の帯電性の環境安全性について鋭意検討した結果、外添剤として少なくとも 2 種以上の外添剤を使用し、外添剤 A として鉄粉と摩擦帯電させたときその絶対値が $20 \mu\text{c/g}$ 以下であり、外添剤 B として鉄粉と摩擦帯電させたときトナーと逆極性に帯電し且つその絶対値が $10 \mu\text{c/g}$ 以上のとき、種々の環境下での帯電性の安定化に極めて有効であることを見出したのである。

【 0 0 4 7 】 その理由としては、結着樹脂の過度の摺擦によるチャージアップが前述のトナーと逆極性の添加剤によって中和されるからである。

【 0 0 4 8 】 更にこの逆極性の添加剤を添加することによりトナーの帯電の立上がりが促進され、初期から非常に安定した帯電特性が達成される。

【 0 0 4 9 】 この理由は未だ明確ではないが、以下のように推察される。逆極性の添加剤 B はトナーの帯電当初には、着色剤含有樹脂粒子よりもむしろ帯電付与部材に強く引き付けられ帯電している。それ故、着色剤含有樹脂粒子の帯電の立ち上がりが促進される。一方、一旦立ち上がった後は、逆に帯電付与部材よりも、着色剤含有樹脂粒子に強く引き付けられ、過度の帯電を中和する機能が働き、したがって本発明のトナーは、帯電の立上がりおよび飽和帯電量レベルが種々の環境で良好かつ安定に維持できるのである。

【 0 0 5 0 】 上述の作用をより一層効果的にするためには逆極性の添加剤 B の平均粒径は、併用する添加剤 A の平均粒径より小さいことが必要である。逆極性の添加剤 B が大きいと、着色剤含有樹脂粒子同士が逆極性添加剤を介して静電凝集してしまい、上述の効果が減じられてしまうからである。更に、逆極性の添加剤 B は鉄粉と帯電させたときに $10 \mu\text{c/g}$ 以上であることが必要である。これは、着色剤含有樹脂粒子を中和するのに好ましい値であり、これより小さいと中和効果が低下する。特に中和効果をより一層効果的にするためには、温度 3 0 ℃ / 湿度 8 0 % の条件下及び温度 2 0 ℃ / 湿度 1 0 % の条件下でそれぞれ鉄粉と摩擦帯電させたときの帯電量を $Q_1 \mu\text{c/g}$ 、 $Q_2 \mu\text{c/g}$ としたとき $Q_1 > Q_2$ となるのが好ましい。

【 0 0 5 1 】 本発明においては、その性能を安定化させるためには逆極性の添加剤 B の添加量は、添加剤 A の添加量とも関係するが着色剤含有樹脂粒子に対して 0 . 1 ~ 5 重量 % 含有することが好ましい。

【 0 0 5 2 】 更にトナーを小粒径化した場合も逆極性の添加剤 B は好適である。トナーを小粒径化するとトナーと帯電付与部材の接触点が増え、トナーのスベントが起こりやすくなったり、トナー粒子とトナー粒子の接触点が増え、ブロッキングが起こりやすくなる。これに対して、適度な大きさの逆極性の添加剤 B が良好なスパーサー粒子となり良い結果を及ぼす。

【 0 0 5 3 】 本発明においては流動性向上剤としてシリカと併用すると、先述の中和効果で安定した帯電がシリ

10

20

30

40

50

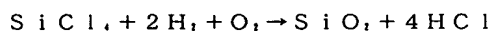
力によって安定性のラチチュードが狭くなってしまうことが確認された。本発明においては鉄粉と摩擦帯電させたときその絶対値が $20 \mu\text{C/g}$ 以下である添加剤 A と併用することが好ましい。

【0054】これにより、温湿度の影響を受けずにほぼ一定の帯電特性を有する上述の添加剤 A はトナーの帯電の安定性を損ねることなく、流動性を付与でき、現像特性の向上、転写特性の向上が達成される。

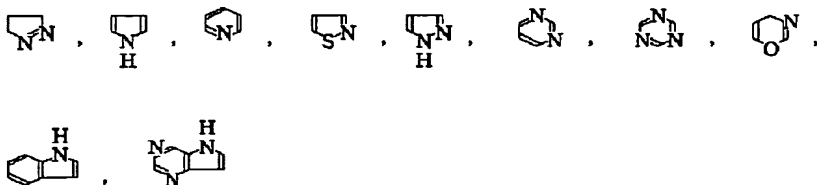
【0055】添加剤 B としては添加剤 A よりも粒径が小さいことが必要であり、好適な帯電特性となるよう表面処理を施したシリカ微粉体を使用するのが好ましい。本発明の表面処理前のシリカ微粉体としては乾式法シリカ、湿式法シリカのいずれも使用することができるが、粒径の点から乾式法シリカの方が好ましい。

【0056】シリカと酸化チタンを併用する案は、例えば、特公平 2 - 2 7 6 6 4 号公報で提案されているが、本件はシリカ単体ではチャージアップする現象を酸化チタンで防止するという点で本発明とは異なるものである。また、特開昭 6 2 - 2 2 9 1 5 8 号公報では正帯電性トナーとしての提案があるが、本発明は好ましくは負帯電性トナーである点で異なるものである。

【0057】ここで言う乾式法とは、ケイ素ハロゲン誘導体の蒸気相酸化により生じるシリカ微粉体の製造法である。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素水素中における熱分解酸化反応を利用する方法で、基礎となる反応式は次の様なものである。



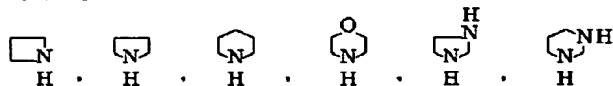
【0058】この製造工程において例えば、塩化アルミ



【0064】飽和複素環基を有する化合物としては、例えば下記のもの为例示できる。

【0065】

【外 2】

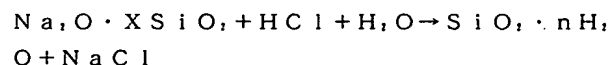


【0066】4 級アンモニウム塩やピリジニウム塩などの含窒素塩化合物も例示できる。更に、ホスフィン、ホスホニウム塩なども例示できる。ただし、合成の容易さ、価格を考慮するとアミノ基または含窒素複素環基が好ましい。

【0067】シランカップリング剤は従来公知の方法により合成することができる。基本的にはヒドロハロゲンシランあるいはヒドロアルコキシシランと上記正摩擦帯電部位（必要に応じて負摩擦帯電部位）を導入したアル

ニウムまたは塩化チタンなど他の金属ハロゲン誘導体をケイ素ハロゲン誘導体と共に用いる事によってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能である。これらも包含する。

【0059】一方、本発明に用いられるシリカ微粉体を湿式法で製造する方法は、従来公知である種々の方法が適用できる。例えば、ケイ酸ナトリウムの酸による分解により調製する方法がある。



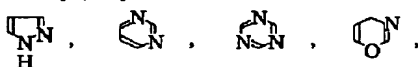
【0060】その他、ケイ酸ナトリウムのアンモニウム塩類またはアルカリ塩類による分解、ケイ酸ナトリウムよりアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成せしめた後、酸で分解しケイ酸とする方法、ケイ酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂によりケイ酸とする方法、天然ケイ酸またはケイ酸塩を利用する方法などがある。

【0061】ここでいうシリカ微粉体には、無水二酸化ケイ素（シリカ）、その他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などのケイ酸塩をいずれも適用できる。

【0062】シランカップリング剤の正摩擦帯電性部位となり得る有機基としては、アミノ基、含窒素複素環基などが例示できる。含窒素複素環基としては、不飽和複素環基と飽和複素環基があり、それぞれ公知のものが適用できる。不飽和複素環基を有する化合物としては、例えば下記のものが例示できる。

【0063】

【外 1】



ケン部を有する化合物とを白金含有化合物等の触媒存在下に作用させる。

【0068】例えば、ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランの場合、トリエトキシヒドロシランとアリルジエチルアミンとを塩化白金酸触媒存在下で作用させるか、またはクロロプロピルトリエトキシシランとジエチルアミンを作用させた後にさらにナトリウムメトキシドを作用させ精製することにより得ることができる。

【0069】上記のようなシランカップリング剤で処理したシリカ微粉体はトナーの環境安定性を向上させるが、更なる耐湿性、流動性および転写性を向上させるために更にシリコンオイルで処理しても良い。シリコンオイル処理により、シリカ微粉体の滑り性が向上するため、トナーの流動性が高まり、感光ドラムからの転写性を一段と良くすることができる。

【0070】シリカ微粉体の疎水化度は 90 % 以上（好

ましくは 9 5 % 以上) であることが好ましい。疎水化度がこれ以下であると高温下でのシリカ微粉体の水分吸着により高品位の画像が得られにくくなる。

【 0 0 7 1 】 本発明に用いられる添加剤 A の使用量は、着色剤含有樹脂粒子重量に対して 0 . 0 1 ~ 5 重量 % であり、好ましくは 0 . 0 5 ~ 2 重量 % である。この添加量は、添加剤 B の使用量とも関係するが、0 . 0 1 重量 % 未満では適度な流動性が達成できにくくなり、5 重量 % を超えるとトナー飛散やカブリの劣化などの問題が生じやすい。また、添加剤 B の使用量は添加剤 A の使用量より少なくすることが安定化のためには好ましい。トナーの帯電安定化に有効なのはカラートナーの過剰帯電を中和できる逆極性樹脂微粒子である。この様な効果を発揮するには樹脂微粒子の粒径が 2 0 ~ 2 0 0 m μ であり、添加量がカラートナーに対して 0 . 1 ~ 5 . 0 重量 % の範囲で用いることがよい。

【 0 0 7 2 】 必要に応じて本発明に組み合わせられる逆極性樹脂粒子を構成するモノマーは特に限定されるものではないが、トナーの帯電量を考慮し選択する必要がある。本発明に用いることのできる付加重合性を有するモノマーの具体例として次の各モノマーを挙げることができる。

【 0 0 7 3 】 スチレンおよびその誘導体、例えばスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレンの如きアルキルスチレン、フロロスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ヨードスチレンの如きハロゲン化スチレン、更にニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】 付加重合性不飽和カルボン酸類、即ちアクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、 α -メチルクロトン酸、 α -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、ウンゲリカ酸の如き付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸、またはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸の如き付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

【 0 0 7 5 】 これらカルボン酸の金属塩化したものも用いることができ、この金属塩化は重合終了後に行うことができる。

【 0 0 7 6 】 また、前記付加重合性不飽和カルボン酸とアルキルアルコール、ハロゲン化アルキルアルコール、アルコシアルキルアルコール、アラルキルアルコール、アルケニルアルコールの如きアルコールとのエステル化物等が挙げられる。そして、上記アルコールの具体例としてメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルア

ルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコールの如きアルキルアルコール；これらアルキルアルコールを一部ハロゲン化したハロゲン化アルキルアルコール；メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、エトキシエトキシエチルアルコール、メトキシプロピルアルコール、エトキシプロピルアルコールの如きアルコシアルキルアルコール；ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコールの如きアラルキルアルコール；アリルアルコール、クロトニルアルコールの如きアルケニルアルコールが挙げられる。

【 0 0 7 7 】 さらに、前記付加重合性不飽和カルボン酸より誘導されるアミドおよびニトリル；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレンの如き脂肪族モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、1, 2-ジクロルエチレン、1, 2-ジブロムエチレン、1, 2-ジヨードエチレン、塩化イソプロベニル、臭化イソプロベニル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデンの如きハロゲン化脂肪族オレフィン；1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 4-ヘキサジエン、3-メチル-2, 4-ヘキサジエンの如き共役ジエン系脂肪族ジオレフィンが挙げられる。

【 0 0 7 8 】 更に酢酸ビニル類、ビニルエーテル類；ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物が挙げられる。

【 0 0 7 9 】 微粉末にはこれらモノマー 1 種または 2 種以上を重合したものを用いることができる。

【 0 0 8 0 】 逆極性樹脂粒子は 1 種類だけを用いることに限定されるものではなく、複数の種類を併用することができる。

【 0 0 8 1 】 本発明に用いられる逆極性樹脂粒子の製造方法としては、スプレードライ法、懸濁重合法、乳化重合法、ソープフリー重合法、シード重合法、機械粉砕法など、球形微粒子を製造できる方法ならどの方法でも用いることができる。この中で特に適しているものとして、残存乳化剤が皆無であるため、トナーの帯電性を阻害せず比電気抵抗の環境変動が少ないソープフリー重合法があげられるが、特に限定されるものではない。

【 0 0 8 2 】 逆極性樹脂粒子は、必要に応じて粒子表面処理を施しても良い。表面処理の方法としては、鉄、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、金、銀等の金属を蒸着法やメッキ等で表面処理する方法、または上記金属や磁性体、導電性酸化亜鉛等の金属酸化物などをイオン吸着や、外添などにより固定させる方法、顔料または染料、さらには重合体樹脂等々摩擦帯電可能な有機化合物をコーティングや外添などにより担持させても良い。

【 0 0 8 3 】 逆極性樹脂粒子の分子量分布は、ピーク分子量が 1 万 ~ 5 0 0 万の範囲にある必要があり、好まし

くは、2 万～1 0 0 万の範囲にあるのが良い。ピーク分子量が 5 0 0 万より大きい場合は、カラートナーの定着性に悪影響を与え、1 万よりも小さい場合には、磁性粒子を汚染したり、耐ブロッキング性が悪くなる。

【0 0 8 4】本発明においては前述のチタン微粒子を使用することで、重量平均粒径 4 ～1 0 μ のトナーの場合でも、良好に上記範囲の凝集度、カサ密度を満足することができる。

【0 0 8 5】着色剤含有樹脂粒子の平均粒径を 4 ～1 0 μ と小さくすると、トナーの凝集度が高くなり、カサ密度が大きくなり、トナーホッパーから現像器内のトナー容器へのトナー搬送性の低下あるいは、帯電不良の問題が発生しやすかった。

【0 0 8 6】トナーの凝集度を下げる目的で、例えば B E T 表面積の大きいコロイダルシリカ微粒子を添加するのが一般的であるが、コロイダルシリカ微粒子を添加すると、どうしても、環境安定性が低下しやすく、高温下でのトナーの摩擦帯電量の低下や、低温下でのトナーの摩擦帯電量の増加が生じてしまい、適正な画像濃度を達成するのが難しくなってしまう。

【0 0 8 7】従来のチタン微粒子においても、一次粒子径は 2 0 m μ 程度の小さいものもあるが、これらのチタン微粒子はその製法上、一次粒子の凝結粒子または凝集体が多く、本発明の目的とするトナーの凝集度、カサ密度を満足することが困難であった。

【0 0 8 8】本発明に係る着色剤含有樹脂粒子には、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際着色剤含有樹脂粒子の色調に影響を与えない無色または淡色の荷電制御剤が好ましい。負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えばジ- t e r t -ブチルサリチル酸のクロム錯体または亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤を着色剤含有樹脂粒子に配合する場合には結着樹脂 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ～1 0 重量部、好ましくは 0 . 5 ～8 重量部添加するのが良い。

【0 0 8 9】本発明のトナーとキャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中、2 ～1 2 重量%、好ましくは 3 ～9 重量% のトナー濃度にするると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が 2 重量% 未満では画像濃度が低くなりやすく、1 2 重量% を越えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短めやすい。

【0 0 9 0】本発明に使用される着色剤としては、非磁性トナーとしては公知の染料、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パー

マネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー等を使用することができる。その含有量としては、O H P 用フィルムの透過性に対し敏感に反映するため、結着樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 2 重量部以下であり、好ましくは 0 . 5 ～9 重量部である。磁性体を使用して磁性トナーとすることもできる。

【0 0 9 1】本発明のトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良い。そのような添加剤としては、例えば有機樹脂粒子、金属酸化物の如きの帯電助剤、あるいはテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）が挙げられる。

【0 0 9 2】本発明の着色剤含有樹脂粒子およびトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的に粉碎し、粉碎粉を分級してトナーを得る方法；結着樹脂溶液中に着色剤の如き材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法；結着樹脂を構成すべき重合性単量体に所定材料を混合して単量体組成物を得、この組成物の乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る懸濁重合によるトナー製造法が応用できる。

【0 0 9 3】着色剤含有樹脂粒子に使用する結着物質としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。

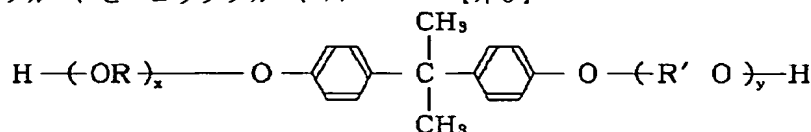
【0 0 9 4】例えば、ポリスチレン；スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体、スチレン・メタクリル共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリエチレン重合体；エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体；フェノール系樹脂；エポキシ系樹脂；アクリルフタレート樹脂；ポリアミド樹脂；ポリエステル樹脂；マレイン酸系樹脂が挙げられる。いずれの樹脂もその製造方法は特に制約されるものではない。

【0 0 9 5】これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合に本発明の効果は絶大である。ポリエステル系樹脂は、定着性にすぐれ、カラートナーの結着樹脂に適している反面、負帯電能が強く、トナーの摩擦帯電量が過大になりやすいが、本発明における着色剤含有樹脂粒子にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

【0 0 9 6】特に、次式

【0 0 9 7】

【外 3】



(式中RおよびR'はエチレンまたはプロピレン基であり、xおよびyはそれぞれ1以上の整数であり、x+yの平均値は2~10である。)で代表されるビスフェノール誘導体もしくはビスフェノール置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するので、好ましい。

【0098】本発明のトナーとキャリアとを混合して二成分系現像剤として使用する場合には、キャリア表面の被覆樹脂として電気絶縁性樹脂を用いることが好ましく、トナー材料または/およびキャリア芯材材料により適宜選択される。本発明においては、キャリア芯材表面との接着性を向上するために、被覆樹脂として、少なくともアクリル酸(またはそのエステル)単量体およびメタクリル酸(またはそのエステル)単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を使用した樹脂を使用することが好ましい。特にトナー材料として、負帯電能の高いポリエステル樹脂を使用した着色剤含有樹脂粒子を用いた場合、帯電を安定化する目的で、被覆樹脂をスチレン系単量体との共重合体とすることが好ましい。スチレン系単量体の共重合重量比は5~70重量%とすることが好ましい。

【0099】本発明に使用できるキャリア芯材の被覆樹脂用モノマーとしては、スチレン系モノマーとして、スチレンモノマー、クロロスチレンモノマー、 α -メチルスチレンモノマー、スチレン-クロロスチレンモノマーなどがあり;アクリル系モノマーとしては、アクリル酸エステルモノマー(アクリル酸メチルモノマー、アクリル酸エチルモノマー、アクリル酸ブチルモノマー、アクリル酸オクチルモノマー、アクリル酸フェニルモノマー、アクリル酸2エチルヘキシルモノマー)があり;メタクリル酸エステルモノマー(メタクリル酸メチルモノマー、メタクリル酸エチルモノマー、メタクリル酸ブチルモノマー、メタクリル酸フェニルモノマー)がある。

【0100】本発明に使用されるキャリア芯材(磁性粒子)としては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属およびそれらの合金またはフェライトの如き酸化物などが使用できる。その製造方法として特別な制約はない。

【0101】次に本発明のトナーを使用して非磁性一成分トナー現像を行う場合の現像装置の一例を説明する。必ずしもこれに限定されるものではない。図1に、潜像保持体上に形成された静電像を現像する装置を示す。潜像保持体1において、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段または静電記録手段により成される。現像剤担持体2は、アルミニウムあるいはステンレス等からな

る非磁性スリーブからなる。非磁性一成分カラートナーはホッパー3に貯蔵されており、供給ローラー4により現像剤担持体2上へ供給される。供給ローラー4は現像後の現像剤担持体2上のトナーのはぎ取りも行っている。現像剤担持体2上に供給されたトナーは現像剤塗付ブレード5によって均一かつ薄層に塗付される。現像剤塗付ブレード5と現像剤担持体2との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として、3~250g/cm、好ましくは10~120g/cmが有効である。当接圧力が3g/cmより小さい場合、トナーの均一塗付が困難になり、トナーの帯電量分布がブロードになり、カブリや飛散の原因となりやすい。当接圧力が250g/cmを超えると、トナーに大きな圧力がかかるために、トナーどうしが凝集したり、あるいは粉碎されやすく好ましくない。当接圧力を3~250g/cmに調整することで小粒径トナーの凝集を良好にほぐすことが可能になり、トナーの摩擦帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。現像剤塗付ブレード5は、所望の極性にトナーを帯電するに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0102】本発明においては、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等が好適である。導電性ゴムを使用すれば、トナーが過剰に摩擦帯電するのを防ぐことができ好ましい。更に必要に応じて、ブレード5の表面コートを行ってもよい。特に、ネガトナーとして使用する場合、ポリアミド樹脂の如き正帯電性樹脂をコートするのが好適である。

【0103】ブレード5により現像剤担持体2上にトナーを薄層コートするシステムにおいては、十分な画像濃度を得るために、現像剤担持体2上のトナー層の厚さを現像剤担持体2と潜像保持体1との対向空隙長よりも小さくし、この空隙に交番電場を印加することが好ましい。図1に示すバイアス電源6により、現像剤担持体2と潜像保持体1間に交番電場または交番電場に直流電場を重ねた現像バイアスを印加することにより、現像剤担持体2上から潜像保持体1上のトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

【0104】以下に、本発明における各物性の測定法について述べる。

【0105】(1)摩擦帯電量測定:測定法を図2を用いて詳述する。

【0106】図2はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。まず、底に500メッシュのスクリーン23のある金属製の測定容器22に摩擦帯電量を測定しようとする着色剤含有樹脂粒子またはトナーと鉄粉の重量比1:19の混合物約0.5~1.5g(また、外添剤の場合には、1:99の混合物)を50~100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ、約10~40秒間手で振盪し、金属製のフタ24をする。このときの測定容器22全体の重量を秤りW₁(g)とする。次

に、吸引機 2 1 (測定容器 2 2 と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口 2 7 から吸引し、風量調節弁 2 6 を調整して真空計 2 5 の圧力を 2 5 0 m m A q とする。この状態で充分 (好ましくは 2 分間) 吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計 2 9 の電位を V (ボルト) とする。ここで 2 8 はコンデンサーであり

$$\text{試料の摩擦帯電量 } (\mu c / g) = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

(但し、測定条件は 2 3℃、6 0 % R H とする。)

【0 1 0 8】(2) トナー粒度測定: 粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

【0 1 0 9】測定装置としてはコールターカウンター T A - I I 型 (コールター社製) を用い、個数平均分布、体積分布を出力するインターフェース (日科機製) および C X - 1 パーソナルコンピュータ (キヤノン製) を接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1 % N a C l 水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液 1 0 0 ~ 1 5 0 m l 中に分散剤として界面活性剤 (好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩) を 0 . 1 ~ 5 m l 加え、更に測定試料を 2 ~ 2 0 m g 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、前記コールターカウンター T A - I I 型により、アパチャーとして 1 0 0 μ m アパチャーを用いて、着色剤含有樹脂粒子またはトナー粒子の体積、個数を測定して 2 ~ 4 0 μ m の体積分布と個数分布とを算出する。それから本発明に係るところの、体積分布から求めた重量基準の重量平均径 (D 4) (各チャンネルの中央値をチャンネルごとの代表値とする)、体積分布から求めた重量基準の粗粉量 (1 6 . 0 μ m 以上)、個数分布から求め

$$\text{凝集度 } (\%) = \frac{60 \text{ メッシュフルイ上の試料重量}}{5 \text{ g}} \times 100$$

$$+ \frac{100 \text{ メッシュフルイ上の試料重量}}{5 \text{ g}} \times 100 \times \frac{3}{5}$$

$$+ \frac{200 \text{ メッシュフルイ上の試料重量}}{5 \text{ g}} \times 100 \times \frac{1}{5}$$

【0 1 1 5】試料は 2 3℃、6 0 % R H の環境下で約 1 2 時間放置したものを用い、測定環境は 2 3℃、6 0 % R H である。

【0 1 1 6】(4) カサ (見掛け) 密度測定: パウダーテスター (細川ミクロン製) を用い、見掛け密度を測定する。測定としては、振動台に 6 0 メッシュフルイをセットし、その真下にあらかじめ重量を測定した見掛け密度測定用カップ (内容量 1 0 0 c c) を置く。

【0 1 1 7】次にレオスタット目盛を 2 . 0 に合わせ振動を開始する。この振動している 6 0 メッシュフルイ上部から静かに測定試料を、前記測定用カップに入るよう

容量を C (μ F) とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤り W₁ (g) とする。このトナーの摩擦帯電量 (μ c / g) は下式の如く計算される。

【0 1 0 7】

【外 4】

10 た個数基準の微粉個数 (5 . 0 4 μ m 以下) を求める。

【0 1 1 0】(3) 凝集度測定: 試料または外添剤を有するトナーの流動特性を測定する一手段として凝集度を用いる。凝集度の値が大きいほど試料の流動性は悪いと判断する。

【0 1 1 1】測定装置としては、パウダーテスター (細川ミクロン社製) を用いる。

【0 1 1 2】測定法としては、振動台に 2 0 0 メッシュ、1 0 0 メッシュ、6 0 メッシュのフルイを目開の狭い順に、すなわち 6 0 メッシュフルイが最上位にくるように 2 0 0 メッシュ、1 0 0 メッシュ、6 0 メッシュのフルイ順に重ねてセットする。

【0 1 1 3】このセットした 6 0 メッシュフルイ上に正確に秤量した試料 5 g を加え、振動台への入力電圧を 2 1 . 7 V になるようにし、その際の振動台の振幅が 6 0 ~ 9 0 μ の範囲に入るように調整し (レオスタット目盛約 2 . 5)、約 1 5 秒間振動を加える。その後、各フルイ上に残った試料の重量を測定して下式にもとづき凝集度を得る。

【0 1 1 4】

30 【外 5】

40 に流出させる。

【0 1 1 8】カップに山盛り試料が充填されたら、振動を停止し、山盛のカップ上面をブレードによりすり切り、天秤により正確に秤量する。

【0 1 1 9】測定用カップは 1 0 0 c c の内容量となっているため見掛け密度 (g / c m³) = 試料の重量 ÷ 1 0 0 より求めることができる。

【0 1 2 0】試料は 2 3℃、6 0 % R H の環境下で約 1 2 時間放置したものを用い、測定環境は 2 3℃、6 0 % R H である。

50 【0 1 2 1】(5) 疎水化度測定

メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有する無機微粒子の疎水化度を確認する実験的試験である。

【0122】供試無機微粒子（例えば、酸化チタン微粉体）0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビュレットから無機微粒子の全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は無機微粒子の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノール百分率として表わされる。

【0123】

【実施例】以下に酸化チタン微粒体の製造例と、本発明の実施例および比較例により、本発明を詳細に説明する。部および％は重量基準である。

【0124】酸化チタン微粒体製造例1（本発明）

原料にチタントetraイソプロポキシドを使用した。ケミカルポンプで原料をごく少量ずつ、チッ素ガスをキャリアガスとして使用して、200℃に加熱したペーパライザーのガラスウールに送り込んで蒸発させ、反応器内で温度320℃で加熱分解した後、チッ素ガスをキャリアガスとして、ヘキサメチルジシラザンガスで疎水化処理すると同時に急冷却を行い、生成物を捕集し、摩擦帯電量 $20\mu\text{C/g}$ 、平均一次粒子径 20nm 、BET比表面積 $130\text{m}^2/\text{g}$ 、疎水化度70%、カーボン含有量7%である球状酸化チタン微粒体Iを得た。この酸化チタン微粒体は、X線回折によりアモルファス状であることを確認した。

【0125】酸化チタン微粒体製造例2（本発明）

ヘキサメチルジシラザンのかわりにメチルトリエトキシシランを使用する以外は製造例1と同様に行い、摩擦帯電量 $17\mu\text{C/g}$ 、平均一次粒子径 20nm 、BET比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ 、疎水化度65%カーボン含有量6%であるアモルファス状の球状酸化チタン微粒体IIを得た。

【0126】酸化チタン微粒体製造例3（本発明）

チタントetraイソプロポキシドのかわりにチタントetraノルマルプロポキシドを使用し、ペーパライザーの温度を220℃、反応器の温度を270℃にした以外は製造例1と同様にして、摩擦帯電量 $19\mu\text{C/g}$ 、平均一次粒子径 32nm 、BET比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 疎水化度70%、カーボン含有量5.5%であるアモルファス状の球状酸化チタン微粒体IIIを得た。

【0127】酸化チタン微粒体製造例4（本発明）

ヘキサメチルジシラザンを使用しない以外は実施例1と同様に行い、摩擦帯電量 $0\mu\text{C/g}$ 、平均一次粒子径 20nm BET比表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、疎水化度0、カーボン含有量0.2%であるアモルファス状の球状酸化チタン微粒体IVを得た。

【0128】酸化チタン微粒体製造例5（比較例）

加熱分解温度を800℃にする以外は製造例1と同様に行い、摩擦帯電量 $33\mu\text{C/g}$ 、平均一次粒子径 20nm 、BET比表面積 $75\text{m}^2/\text{g}$ 、疎水化度80%、カーボン含有量4.5%であるアモルファス状の球状酸化チタン微粒体Vを得た。

【0129】酸化チタン微粒体の製造例6（比較例）

加熱分解後、急冷却を行わない以外は製造例1と同様に行い、摩擦帯電量 $24\mu\text{C/g}$ 、平均一次粒子径 25nm 、BET比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ 、疎水化度70%、カーボン含有量6.5%であるアモルファス状の球状酸化チタンVIを得た。

【0130】酸化チタン微粒体の製造例7（比較例）

四塩化チタンを気相中で800℃で加熱分解して摩擦帯電量 $0\mu\text{C/g}$ 、平均一次粒子径 25nm 、BET比表面積 $80\text{m}^2/\text{g}$ 、疎水化度0であるアモルファスの球状酸化チタン/VIIを得た。

【0131】酸化チタン微粒体の製造例8（比較例）

球状酸化チタンVIIを気相中でヘキサメチルジシラザンで疎水化処理し、摩擦帯電量 $12\mu\text{C/g}$ 、平均一次粒子径 25nm 、BET比表面積 $70\text{m}^2/\text{g}$ 、疎水化度50%、カーボン含有量3.8%である球状酸化チタンVIIIを得た。

【0132】酸化チタン微粒体の製造例9（比較例）

硫酸チタン水溶液中で中和した後、生成した沈殿物を焼成する硫酸法で製造して、摩擦帯電量 $2.5\mu\text{C/g}$ 、平均一次粒子径 200nm 、BET比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ のルチル型酸化チタンIXを得た。

【0133】実施例1

・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂100部

・フタロシアニン顔料 4部

・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩 4部

【0134】上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2軸式押出し機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に得られた微粉碎物を分級して重量平均粒径約 $8\mu\text{m}$ の着色剤含有樹脂粒子（摩擦帯電量 $20.5\mu\text{C/g}$ ）を得た。

【0135】この着色剤含有樹脂粒子と製造例1の酸化チタン微粒体Iの0.5重量%とをヘンシェルミキサーで混合し、シアントナーとした。このシアントナーは、重量平均径が 7.9μ であった。着色剤含有樹脂粒子上の酸化チタン微粒体の平均粒径は 36nm であった。

【0136】重量平均粒径 45μ （ 35μ 未満が4.2重量%、 $35\sim40\mu$ が9.5重量%、 74μ 以上が0.2%の粒度分布）を有するCu-Zn-Fe系フェライトキャリアに、スチレン80重量%およびメチルメタクリレート20重量%からなる共重合体（数平均分子量35,000重量平均分子量76,000）を、0.

5 %コーティングしたコートフェライトキャリア 9 5 部と、シアントナー 5 部混合し現像剤とした。

【 0 1 3 7 】この現像剤を用いて市販の普通紙カラー複写機（カラーレーザーコピー 5 0 0、キヤノン製）にて現像コントラストを 3 0 0 V に設定し、2 3℃、／ 6 5 % 下で画出しを行った。得られた画像はマクベス RD 9 1 8 型で S P I フィルターを使用して反射濃度測定を行った（以後の画像濃度測定方法も同様）。トナー画像濃度は 1 . 4 9 と高く、カブリもない鮮明なものであった。以後、更に 1 0 , 0 0 0 枚のコピーを行ったが、その間の濃度変動は 0 . 0 9 と小さく、カブリ、鮮明さも初期と同等のものが得られた。低温低湿下（2 0℃、1 0 % R H）においても現像コントラストを 3 0 0 V に設定し、画出しを行ったところ、画像濃度は、1 . 4 5 と高く、低湿下での帯電制御に効果があった。

【 0 1 3 8 】OHP用フィルムにシアントナー像を転写し、定着したものをオーバーヘッドプロジェクタで透光したところ鮮明なシアン色の像がスクリーン上に投影された。

【 0 1 3 9 】高温高湿下でも（3 0℃／ 8 0 %）同様に現像コントラストを 3 0 0 V に設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も 1 . 5 2 と非常に安定で良好な画像が得られた。

【 0 1 4 0 】更に 2 3℃／ 6 0 % R H、2 0℃／ 1 0 %、3 0℃／ 8 0 %、の各環境に 1 カ月放置後の初期画像においても、全く異常は認められなかった。

【 0 1 4 1 】表 1 にトナー物性、表 2 に各環境における帯電量および画像特性を示す（以下同様）

実施例 2 及び 3

酸化チタン微粒子 I I および I I I を使用する以外は、実施例 1 と同様にトナーおよび現像剤を調製し実施例 1 同様にテストしたところ良好な結果が得られた。

【 0 1 4 2 】実施例 4

酸化チタン微粒子 I V を使用する以外は実施例 1 と同様にトナーおよび現像剤を調製し、高温高湿環境下

（3 0℃／ 8 0 %）下でテストしたところ、若干実施例 1 に比べて画像濃度が高くなり安定性に欠けてしまったが、実用上はまったく問題はなかった。

【 0 1 4 3 】比較例 1

酸化チタン微粒子 V を使用する以外は、実施例 1 と同様にトナーおよび現像剤を調製したところ、着色剤含有樹脂粒子上の平均分散粒子径が 1 0 0 m μ と大きく、トナーの凝集度が 1 9 % と大きく、画出しテストでは画質劣化を生じた。

10 【 0 1 4 4 】比較例 2

酸化チタン微粒子 V を 1 . 5 % 使用する以外は、比較例 1 と同様に行ったところ、トナーの凝集度は 5 . 2 % と低下したが、トナーの帯電量が低く、トナー飛散が生じてしまった。

【 0 1 4 5 】比較例 3

酸化チタン微粒子 V I を使用する以外は、実施例 1 と同様に行ったところ、着色剤含有樹脂粒子上の平均粒子径が 9 0 m μ と大きく画質劣化を生じた。

【 0 1 4 6 】比較例 4

20 酸化チタン微粒子 I のかわりにジメチルジクロロシランで処理したシリカ微粉体（平均一次粒子径 1 0 m μ、B E T 2 2 0 m³ / g 疎水化度 7 0 %）を使用する以外は、実施例 1 と同様に行ったところ 2 0℃／ 1 0 % 下で帯電が高くなり画像濃度が低下した。

【 0 1 4 7 】比較例 5 及び 6

酸化チタン V I I ～ I X を使用する以外は、実施例 1 と同様に行ったところ画質劣化を生じた。

【 0 1 4 8 】実施例 5

市販のカラー複写機（カラーレーザーコピー 5 0 0、キヤノン製）の現像器を図 1 に示すように改造し、キャリアを使用しなくトナーのみを使用する以外は実施例 1 と同様に画出しを行ったところ良好な結果が得られた。このときトナー塗布ブレードはウレタン弾性ブレード上にポリアミド樹脂をコートしたものを使用した。

【 0 1 4 9 】

【表 1】

23

24

表 1

	外添剤 (重量%)	着色剤含有樹脂粒子上の 平均分散粒径 (m μ)	トナーの凝集度 (%)	トナーのカサ密度 (g/cm ³)
実施例 1	酸価チタン微粒子 I 0.5	36	3.2	0.42
実施例 2	酸価チタン微粒子 II 0.5	40	3.8	0.45
実施例 3	酸価チタン微粒子 III 0.5	60	4.5	0.48
実施例 4	酸価チタン微粒子 IV 0.5	34	3.5	0.45
実施例 5	酸価チタン微粒子 I 0.5	36	3.2	0.42
比較例 1	酸価チタン微粒子 V 0.5	100	9.0	0.53
比較例 2	酸価チタン微粒子 V 1.5	100	5.2	0.48
比較例 3	酸価チタン微粒子 VI 0.5	90	14.1	0.51
比較例 4	シリカ微粒子 0.5	25	3.1	0.41
比較例 5	酸価チタン微粒子 VII 0.5	120	18.3	0.50
比較例 6	酸価チタン微粒子 VIII 0.5	130	19.7	0.52
比較例 7	酸価チタン微粒子 IX 0.5	300	20.2	0.54

表 2

	トナーの帯電量			画像温度			画像品質		耐久性
	20℃/10%	23℃/65%	30℃/80%	20℃/10%	23℃/65%	30℃/80%	細線忠実性	ベタ均質性	トナー飛散
実施例 1	- 27.1	- 26.3	- 24.0	1.45	1.47	1.52	◎	◎	◎
実施例 2	- 28.3	- 27.5	- 27.0	1.43	1.45	1.46	◎	○	◎
実施例 3	- 26.3	- 25.4	- 25.0	1.47	1.49	1.51	○	◎	◎
実施例 4	- 26.5	- 25.2	- 23.1	1.46	1.50	1.59	◎	○	◎
実施例 5	-	-	-	1.47	1.50	1.54	○	○	○
比較例 1	- 26.3	- 25.5	- 22.1	-	1.48	-	△	△	-
比較例 2	- 21.2	- 18.6	- 15.3	-	1.62	-	○	○	×
比較例 3	- 25.2	- 24.7	- 23.2	-	1.53	-	△	○△	-
比較例 4	- 35.1	- 30.3	- 25.1	1.21	1.40	-	○	○	-
比較例 5	- 25.2	- 23.1	- 16.5	-	1.57	-	△	△	-
比較例 6	- 27.3	- 25.0	- 23.4	-	1.51	-	△	△×	-
比較例 7	-	- 27.2	-	-	1.45	-	×	×	-

評価：◎…優、○…良、○△…やや良、△…可、△×…やや不良、×…不良

【 0 1 5 1 】 実施例 6

・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂 100 重量部

・C. I. ピグメントイエロー 17 3. 5 重量部

・ジターシャリーブチルサリチル酸のクロム錯塩 4 重量部

【 0 1 5 2 】 上記材料を使用して実施例 1 と同様にして 50

重量平均粒径約 8 μ の着色剤含有樹脂粒子（摩擦帯電量 - 22. 7 μ c / g）を得た。得られた着色剤含有樹脂粒子 99. 5 重量部と酸化チタン微粒子 I の 0. 5 重量部とを混合してイエロートナーを調製した。イエロートナーは、重量平均粒径が 7. 9 μ であり、着色剤含有樹脂粒子上の酸化チタン微粒子の平均分散径は 37 m μ であり、イエロートナーの凝集度は 3. 3 % であり、イエ

ロートナーのカサ密度は 0. 4 3 グラム / c m³ であった。

【 0 1 5 3 】次に、実施例 1 と同様にして、イエロートナー 5 重量部とコートフェライトキャリア 9 5 重量部とを混合して、二成分系現像剤を得、実施例 1 と同様にして画出ししたところ良好なイエロートナー像が得られた。

【 0 1 5 4 】OHP フィルムにイエロートナー像を転写し、定着したものをオーバーヘッドプロジェクタで透光したところ、鮮明なイエロー色の像がスクリーン上に投影された。

【 0 1 5 5 】実施例 7

・プロボキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂 1 0 0 重量部

・ローダミン系顔料 4 重量部

・ジターシャリーブチルサリチル酸のクロム錯塩 4 重量部

【 0 1 5 6 】上記材料を使用して実施例 1 と同様にして、重量平均粒径約 8 μ の着色剤含有樹脂粒子（摩擦帯電量 - 2 1 . 3 μ c / g ）を得た。得られた着色剤含有樹脂粒子 9 9 . 5 重量部と酸化チタン微粒子 I の 0 . 5 重量部とを混合してマゼンタトナーを調製した。マゼンタトナーは、重量平均粒径が 7 . 9 μ であり、着色剤含有樹脂粒子上の酸化チタン微粒子の平均分散径は、3 5 m μ であり、イエロートナーの凝集度は 3 . 1 % であり、イエロートナーのカサ密度は 0 . 4 2 g / c m³ であった。

【 0 1 5 7 】次に、実施例 1 と同様にして、マゼンタトナー 5 重量部とコートフェライトキャリア 9 5 重量部とを混合して、二成分系現像剤を得、実施例 1 と同様にして画出ししたところ良好なマゼンタトナー像が得られた。

【 0 1 5 8 】OHP 用フィルムにマゼンタトナー像を転写し、定着したものをオーバーヘッドプロジェクタで透光したところ、鮮明なマゼンタ色の像がスクリーン上に投影された。

【 0 1 5 9 】実施例 8

実施例 1 で調製したシアントナー含有二成分系現像剤、実施例 6 で調製したイエロートナー含有二成分系現像剤および実施例 7 で調製したマゼンタトナー含有二成分系現像剤を使用し、普通紙カラー複写機（カラーレーザーコピー 5 0 0 ）を使用してフルカラー画像の画出し試験を行ったところ、良好フルカラー画像が得られ、各色の混色状態は良好であった。

【 0 1 6 0 】OHP 用フィルムに多色トナー像を転写し、定着して形成したフルカラー画像を有する OHP 用フィルムをオーバーヘッドプロジェクタで透光したところ、鮮明なフルカラーの像がスクリーン上に投影された。

【 0 1 6 1 】本発明によれば、外添剤である酸化チタン

微粒子の改良、特に比較的低温で揮発性チタン化合物を気相熱分解反応後に急冷却と同時に疎水化処理をすることにより得たものを使用することによって、トナーは、種々の環境での帯電安定化が図れ、また良好な流動性を示す。

【 0 1 6 2 】酸化チタン微粒子製造例 1 0

原料にチタンテトライソプロポキシドを使用する。ケミカルポンプで原料をごく少量づつ 2 0 0 °C に加熱したペーパライザノのグラスウールに送り込んで蒸発させ、反応器とそれに続く冷却管に導入し、3 5 0 °C で加熱分解すると生成物が冷却管に付着した。その後、冷却管に付着した生成物を捕獲し、酸化チタン微粒子を得た。このとき原料の導入にはキャリアガスとしてヘリウムを使用し、反応器の内壁にはあらかじめ酸化チタン微粒子を付着させておいた。

【 0 1 6 3 】得られた酸化チタン微粒子を透過電子顕微鏡で観察し、視野中の 1 0 0 個の粒子径を測定して平均粒子径を求めたところ 2 5 m μ であった。また、X 線回折による分析でアモルファスであることが確認された。酸化チタン微粒子の摩擦帯電量は、0 μ c / g であった。

【 0 1 6 4 】酸化チタン微粒子製造例 1 1

原料にチタンテトラノルマルプロポキシドを使用し、ペーパライザノの温度を 2 2 0 °C、反応器の温度を 2 8 0 °C にした以外は製造例 1 0 と同様にして酸化チタン微粒子を得た。

【 0 1 6 5 】得られた酸化チタン微粒子を透過電子顕微鏡で観察し、製造例 1 0 と同様にして平均粒子径を求めたところ 3 5 m μ であり、X 線回折による分析でアモルファスであることが確認された。酸化チタン微粒子の摩擦帯電量は、0 μ c / g であった。

【 0 1 6 6 】実施例 9

・プロボキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂 1 0 0 部

・フタロシアニン顔料 4 部

・ジ t e r t - ブチルサリチル酸のクロム錯塩 4 部

【 0 1 6 7 】上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、3 本ロールミルで 2 回以上熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1 ~ 2 m m 程度に粗粉砕し、次いでエアージェット方式による微粉砕機で微粉砕した。更に得られた微粉物を分級して、着色剤含有樹脂粒子（摩擦帯電量 - 2 2 . 4 μ c / g ）を得た。

【 0 1 6 8 】着色剤含有樹脂粒子に、製造例 1 0 の酸化チタン微粒子 0 . 7 % と、粒径 5 0 m μ のアクリル系逆極性樹脂粒子、0 . 3 % をヘンシェルミキサーで混合し、シアントナーとした。このシアントナーは、重量平均径が 7 . 9 μ であった。

【 0 1 6 9 】重量平均粒径 4 5 μ （3 5 μ 未満が 4 . 2 重量%、3 5 ~ 4 0 μ が 9 . 5 重量%、7 4 μ 以上が 0 . 2 重量%の粒度分布を有する）Cu - Zn - Fe 系

フェライトキャリアに、スチレン成分 5 0 %、メチルメタクリレート成分 2 0 %、2-エチルヘキシルアクリレート成分 3 0 % からなる共重合体（数平均分子量 2 1 2 5 0、重量平均分子量 5 2 3 6 0）を 0. 5 % コーティングしたキャリア 9 5 部と、シアントナー 5 部とを混合し現像剤とした。

【0 1 7 0】この現像剤を用いて市販の普通紙カラー複写機（カラーレーザーコピー 5 0 0、キヤノン製）にて現像コントラストを 3 0 0 V に設定し、2 3 ℃ / 6 5 % 下で画出しを行った。得られた画像はマクベス R D 9 1 8 型で S P I フィルターを使用して反射濃度測定を行った（以後の画像濃度測定方法も同様）。この画像濃度は 1. 4 9 と高く、カブリもない鮮明なものであった。以後更に 1 0、0 0 0 枚のコピーを行ったがその間の濃度変動は 0. 0 9 と小さく、カブリ、鮮明さも初期と同等のものが得られた。低温低湿下（2 0 ℃、1 0 % R H）においても現像コントラストを 3 0 0 V に設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も 1. 4 5 と高く、低湿下での帯電量制御に効果があった。

【0 1 7 1】高温高湿下でも（3 0 ℃ / 8 0 %）同様に現像コントラストを 3 0 0 V に設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も 1. 5 6 と非常に安定で良好な画像が得られた。

【0 1 7 2】更に 2 3 ℃ / 6 0 % R H、2 0 ℃ / 1 0 %、3 0 ℃ / 8 0 %、の各環境に 1 カ月放置後の初期画像においても、異常は認められなかった。

【0 1 7 3】実施例 1 0

外添剤として製造例 1 1 の酸化チタン微粒子を使用した以外は実施例 9 と同様にして画出しを行った。画像濃度は、2 0 ℃ / 1 0 % 下で 1. 4 4 ~ 1. 5 3 ; 2 3 ℃ / 6 5 % 下で 1. 4 7 ~ 1. 5 5 ; 3 0 ℃ / 8 0 % 下で 1. 5 0 ~ 1. 5 7 であり、良好な結果が得られた。

【0 1 7 4】実施例 1 1

市販のカラー複写機（カラーレーザーコピー 5 0 0、キヤノン製）の現像器を図 1 に示す様に改造し、キャリアを使用しない以外は実施例 9 と同様にして画出しを行った。画像濃度は 2 0 ℃ / 1 0 % 下で 1. 4 6 ~ 1. 5 3 ; 2 3 ℃ / 6 5 % 下で 1. 5 0 ~ 1. 5 8 ; 3 0 ℃ / 8 0 % 下で 1. 5 6 ~ 1. 6 0 であり、良好な結果が得られた。

【0 1 7 5】実施例 1 2

外添剤として製造例 1 0 の酸化チタンにチタン系カップリング剤で疎水処理した疎水化度 2 2 % 酸化チタン微粒子（摩擦帯電量 - 1 8. 7 $\mu\text{c/g}$ ）を使用する以外は実施例 9 と同様にして画出しを行った。画像濃度は、2 0 ℃ / 1 0 % 下で 1. 4 0 ~ 1. 4 6 ; 2 3 ℃ / 6 5 % 下で 1. 4 1 ~ 1. 4 7 ; 3 0 ℃ / 8 0 % 下で 1. 5 0 ~ 1. 5 7 であり、低湿下の特性を損なうことなく、良好な結果が得られた。

【0 1 7 6】実施例 1 3

外添剤として粒径 5 0 m μ の逆極性樹脂粒子（摩擦帯電量 + 6 0 $\mu\text{c/g}$ ）を使用しない以外は実施例 9 と同様にして画出しを行った。画像濃度は、2 0 ℃ / 1 0 % 下で 1. 3 7 ~ 1. 4 2 ; 2 3 ℃ / 6 5 % 下で 1. 4 2 ~ 1. 5 3 ; 3 0 ℃ / 8 0 % 下で 1. 5 0 ~ 1. 5 8 であり、実施例 9 に比べて低温下の画像濃度が若干低下したものの、良好な結果が得られた。

【0 1 7 7】比較例 8

外添剤として、製造例 1 0 の酸化チタン微粒子のかわりに硫酸チタンを水溶液中で中和した後、生成した沈殿を焼成する硫酸法で製造した粒径 5 0 0 m μ のルチル型酸化チタン微粒子（摩擦帯電量 0 $\mu\text{c/g}$ ）を使用する以外は実施例 9 と同様にして画出しを行った。3 0 ℃ / 8 0 % 下では 5 0 0 枚目位より帯電量の不足による画像濃度の上昇を生じ、3 0 0 0 枚付近よりトナー飛散を生じてしまった。

【0 1 7 8】比較例 9

外添剤として製造例 1 0 の酸化チタン微粒子のかわりにジメチルジクロロシランで処理したシリカ微粉体（B. E. T. 比表面積 1 7 0 m² / g、摩擦帯電量 - 4 2. 5 $\mu\text{c/g}$ ）を使用する以外は実施例 9 と同様にして画出しを行った。画像濃度が、2 0 ℃ / 1 0 % 下で 1. 2 5 ~ 1. 3 0 ; 2 3 ℃ / 6 5 % 下で 1. 4 3 ~ 1. 5 1 ; 3 0 ℃ / 8 0 % 下で 1. 4 9 ~ 1. 5 5 であり、環境安定性が実施例 9 と比較して低下した。

【0 1 7 9】比較例 1 0

実施例 9 において酸化チタンを使用しない以外は実施例 9 と同様にして画出しを行った。流動性が不足し、初期より大幅な画質の低下を生じた。

【0 1 8 0】比較例 1 1

外添剤として製造例 1 0 の酸化チタンを高温（8 0 0 ℃）で焼結させて得た粒径 3 0 0 m μ のアナターゼ型酸化チタン（摩擦帯電量 - 1. 3 $\mu\text{c/g}$ ）を使用する以外は実施例 9 と同様にして画出しを行った。画像濃度は、2 0 ℃ / 1 0 % 下で 1. 1 9 ~ 1. 2 9 ; 2 3 ℃ / 6 5 % 下で 1. 4 0 ~ 1. 5 2 ; 3 0 ℃ / 8 0 % 下で 1. 4 8 ~ 1. 5 9 であり、環境安定性が実施例 9 と比較して低下した。

【0 1 8 1】実施例 1 4

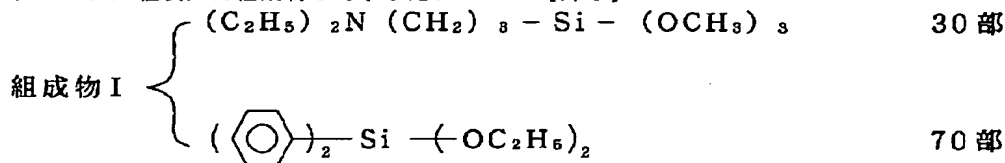
・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂 1 0 0 部

・フタロシアニン顔料 4 部

・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩 4 部

【0 1 8 2】上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2 軸押出式混練機により溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1 ~ 2 mm 程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に得られた微粉碎物を分級して平均粒径 8. 3 μ の着色剤含有樹脂粒子（摩擦帯電量 - 1 9. 5 $\mu\text{c/g}$ ）を得た。

【0183】上記着色剤含有樹脂粒子100部に、チタンイソプロポキシドから500℃の気相分解法によって合成した平均粒径18mμ、帯電量が-2.8μc/gの酸化チタン微粒子0.5部と、シリカ微粉体アエロジル300（日本アエロジル社製）に組成物Iで示したシ



【0185】重量平均粒径45μ（35μ未満が4.2重量%、35~40μが9.5重量%、74μ以上が0.2重量%の粒度分布を有する）Cu-Zn-Fe系フェライトキャリアに、スチレン-メタクリル酸メチル（40:60）共重合体（重量平均分子量約120,000）をキシレン/メチルエチルケトン混合溶媒に溶解させたものを使用して0.5%樹脂をコーティングしたキャリア95部と、シアントナー5部とを混合し、現像剤とした。

【0186】この現像剤を用いて、現像コントラスト300Vに固定した市販の普通紙カラー複写機（カラーレーザーコピー500、キヤノン製）にて、23度/65%下で画出したところ、得られたトナー画像は1.52と高く、カブリのない鮮明なものであった。以後更に、20,000枚のコピーを行ったが、その間の濃度変動は0.07と小さく、カブリ、鮮明さも初期と同等のものが得られた。低温低温下（20℃/10%）において画出しを行ったところ、画像濃度も1.48と高く、低温下での帯電量制御に効果があった。

【0187】高温高温下（30℃/80%）で画出しを行ったところ、画像濃度も1.55と非常に安定で良好な画像が得られた。更に23℃/60%RH、20℃/10%、30℃/80%、の各環境に1カ月放置後の初期画像においても、異常は認められなかった。

【0188】比較例12

実施例14において、酸化チタン微粒子を使用しない以外は実施例14と同様に画出しを行ったところ、10℃/10%下でカブリが認められ、連続コピー中、トナーとキャリアの混合不良が原因と考えられるトナーの飛散が発生したので1000枚で評価を中止した。

【0189】実施例15

実施例14において、組成物Iのかわりに下記シランカップリング剤で処理したシリカ微粉体（帯電量+53μc/g、平均粒径12mμ）0.3部を使用する以外は

ランカップリング剤20部を処理して（150℃、2hr）平均粒径11mμ、帯電量+30.5μc/gのシリカ微粉体0.4部とを合せてシアントナーとした。

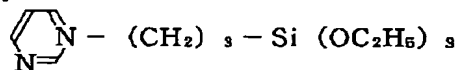
【0184】

【外6】

実施例14と同様に画出しを行ったところ、実施例14同様良好な結果が得られた。

【0190】

【外7】



実施例16

20 実施例14において、酸化チタンをチタンカップリング剤で処理した酸化チタン（帯電量-11.5μc/g、平均粒径20mμ）0.7部を使用する以外は実施例14と同様に画出しを行ったところ、実施例14同様良好な結果が得られた。

【0191】実施例17

実施例14において、酸化チタン微粒子1.0部、シリカ微粉体0.3部を混合したシアントナーを用いて、CLC-500の現像器を図1のように非磁性一成分用に改造して、3000枚の画出しを行ったところ、カブリ、トナーの飛散のない良好な結果が得られた。

【0192】

【発明の効果】本発明は上述のような特定の外添剤を使用することによって、種々の環境下での帯電性の安定化が図れ、優れた品質のカラー画像が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】現像装置の一例を示した説明図である。

【図2】粉体試料のトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。

【符号の説明】

- 1 潜像保持体
- 2 現像剤担持体
- 3 ホッパー
- 4 供給ローラー
- 5 現像剤塗布ブレード
- 6 電源

